

# PENGARUH PENAMBAHAN KARBON DAN NITROGEN TERHADAP KETAHANAN KOROSI PADUAN Co-28Cr-6Mo-0,8Si-0,8Mn-0,4Fe-0,2Ni

## INFLUENCE OF CARBON AND NITROGEN ADDITION ON THE CORROSION RESISTANCE OF Co-28Cr-6Mo-0,8Si-0,8Mn-0,4Fe-0,2Ni ALLOYS

Fendy Rokhmanto<sup>1,\*</sup>, Cahya Sutowo<sup>1</sup>, dan Ika Kartika<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Pusat Penelitian Metalurgi dan Material, Lembaga Ilmu Pengetahuan Indonesia, Gedung 470, Kawasan Puspiptek Serpong, Tangerang, Banten, Indonesia

\*E-mail: fendy.rokhmanto@lipi.go.id

### ARTICLE INFO

#### Article history

Received date:

12 October 2016

Received in revised form date:

4 April 2017

Accepted date:

3 May 2017

Available online date:

31 May 2018

### Abstract

Cobalt alloys is one of the implant materials that is used in orthopedic and dentistry, because of its biocompatibility, good mechanical properties, and high corrosion resistance. The mechanical properties and corrosion resistance can be enhanced by thermomechanical treatment and addition of alloying element. Carbon and nitrogen were added to enhance mechanical properties and high corrosion resistance. Effect of carbon variation and nitrogen to the corrosion resistance in Co-Cr-Mo (CCM) alloys were measured by corrosion measurement system (CMS) device in Hank's Solutions after thermomechanical treatment process. Corrosion rate of Co-Cr-Mo alloys with carbon variation dropped to  $5.8 \times 10^{-4}$  mmpy and  $5.2 \times 10^{-4}$  mmpy with carbon variation and nitro- gen. Decreasing corrosion rate indicated that the corrosion resistance of alloys is increased with the addition of carbon and nitrogen.

**Keywords:** Co-Cr-Mo alloys, Carbon, Nitrogen, Corrosion rate, Corrosion resistance

### Kata kunci:

Paduan Co-Cr-Mo

Karbon

Nitrogen

Laju korosi

Ketahanan korosi

### Abstrak

Paduan kobal merupakan salah satu material implan yang digunakan dalam kedokteran ortopedi dan kedokteran gigi karena sifat mekanis yang baik, bersifat biokompatibel, dan memiliki ketahanan korosi yang tinggi. Sifat mekanis dan ketahanan korosi paduan kobal dapat ditingkatkan dengan proses *thermomechanical treatment* dan penambahan unsur paduan. Karbon dan nitrogen dapat ditambahkan untuk memperbaiki sifat mekanis dan ketahanan korosi. Paduan Co-Cr-Mo (CCM) divariasikan kandungan karbon dan ditambahkan nitrogen untuk diamati pengaruhnya terhadap ketahanan korosi paduan. Ketahanan korosi diukur menggunakan metode tafel pada alat *corrosion measurement system* (CMS) menggunakan larutan Hank's setelah sebelumnya dilakukan proses *thermomechanical treatment*. Nilai laju korosi paduan mengalami penurunan hingga  $5,8 \times 10^{-4}$  mmpy pada variasi penambahan karbon dan  $5,2 \times 10^{-4}$  mmpy pada variasi penambahan karbon dan nitrogen. Penurunan laju korosi ini mengindikasikan bahwa ketahanan korosi paduan meningkat atau menjadi lebih baik dengan penambahan karbon dan nitrogen.

## PENDAHULUAN

Paduan Co-Cr-Mo (CCM) F75 merupakan salah satu material implan yang digunakan dalam kedokteran ortopedi karena memiliki sifat mekanis yang baik, bersifat biokompatibel dan memiliki ketahanan korosi yang tinggi (J. R. Davis 2000; Peppas 2000; J. Davis 2003; Kurosu, Nomura, and Chiba 2007; Hermawan, Ramdan, and Djuansjah 2011; Niinomi, Nakai, and Hieda 2012). Menurut Gurappa (2002), ketahanan korosi paduan kobal sebesar  $1,4 \times 10^{-3}$  mmpy.

Sifat mekanis dan ketahanan korosi paduan CCM dipengaruhi oleh adanya presipitat pada skala mikro dan fase intermetalik dalam paduan. Presipitat karbida dalam paduan CCM memberikan efek penguatan material sehingga dapat meningkatkan sifat mekanis dan ketahanan korosi, tetapi menyebabkan material menjadi getas. Oleh karena itu perlu ditambahkan unsur pemadu yang dapat memperbaiki keuletan dan mampu bentuk paduan. Pada paduan CCM nitrogen merupakan salah satu unsur yang digunakan untuk meningkatkan mampu bentuk dan sifat mekanis paduan (Escobedo et al. 1996; Mineta et al. 2013; Yamanaka, Mori, and Chiba 2014).

Peningkatan sifat mekanis dan ketahanan korosi dapat dilakukan dengan proses perlakuan termomekanis dan dengan memvariasi penambahan unsur paduannya. Penambahan karbon dan nitrogen dapat digunakan untuk memodifikasi sifat mekanis dengan membentuk presipitat pada skala mikro. Karbon dalam paduan CCM merupakan unsur pembentuk presipitat, semakin tinggi kandungan karbon maka presipitat yang terbentuk semakin banyak (T. Narushima et al. 2011; Mineta et al. 2012).

Pada penelitian ini paduan Co-Cr-Mo F75 divariasikan unsur pemadunya, yaitu kandungan karbon dan dengan penambahan nitrogen kemudian dilakukan pengukuran laju korosinya. Komposisi paduan yang digunakan adalah Co-28Cr-6Mo-0,8Si-0,8Mn-0,4Fe-0,2Ni yang kemudian ditambahkan karbon ke dalam paduan tersebut sebesar 0,08; 0,15 dan 0,25 (% berat), sedangkan nitrogen sebesar 0,2 (% berat).

## METODE

Bahan baku yang digunakan dalam penelitian ini merujuk pada standar ASTM F75, yaitu berupa *ingot* paduan Co-28Cr-6Mo-0,8Si-0,8Mn-0,4Fe-0,2Ni dengan penambahan 0,08 – 0,25% berat C dan 0,2% berat N yang diperoleh dari Yoneda Advance Casting Co. Ltd Takaoka, Jepang (Tabel 1).

*Ingot* paduan kemudian dipotong dan dibuat sampel dengan ukuran 30 x 20 x 10 mm. Sampel paduan kemudian dilakukan proses homogenisasi dalam kondisi *inert* selama enam jam pada temperatur 1200 °C. Proses selanjutnya adalah pengerolan panas reduksi 80% dengan pemanasan awal 1200 °C selama satu jam, yang diikuti dengan proses perendaman air (*water quenching*).

Sampel paduan diampelas hingga grid 1200, dilanjutkan pemolesan dengan larutan poles alumina hingga 0,01µm, kemudian dietsa dengan metode *electrolytic etching* dengan tegangan 6 volt, menggunakan metanol 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, untuk dilakukan pengamatan metalografi dengan mikroskop optik.

**Tabel 1.** Komposisi kimia paduan dan kodefikasi sampel

Co	Cr (%wt)	Mo (%wt)	Si (%wt)	Mn (%wt)	Fe (%wt)	Ni (%wt)	C (%wt)	N (%wt)	Kode Sampel
Bal	28	6	0,8	0,8	0,4	0,2	0,08	-	0.08C
Bal	28	6	0,8	0,8	0,4	0,2	0,08	0,2	0.08CN
Bal	28	6	0,8	0,8	0,4	0,2	0,15	-	0.15C
Bal	28	6	0,8	0,8	0,4	0,2	0,15	0,2	0.15CN
Bal	28	6	0,8	0,8	0,4	0,2	0,25	-	0.25C
Bal	28	6	0,8	0,8	0,4	0,2	0,25	0,2	0.25CN

**Tabel 2.** Komposisi kimia larutan Hank's

Unsur Kimia	Konsentrasi (gr/l)
CaCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	0,149
KCl	0,4
K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	0,06
MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	1,0
MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	1,0
NaCl	8,0
Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	0,048
NaHCO <sub>3</sub>	0,35
Glukosa	1,0

Sampel paduan sebelum dilakukan pengukuran laju korosi disiapkan dengan menyambungkan kabel sebagai media penghantar listrik kemudian di-mounting dalam resin dengan salah satu permukaan sampel terekspos 1 cm<sup>2</sup>. Permukaan sampel yang terekspos kemudian diampelas hingga grid 800. Sampel kemudian dicelupkan dalam larutan Hank's (*simulated body fluid*), sejenis larutan biologis dengan pH ±7,4 selama 30 menit. Komposisi larutan Hank's ditunjukkan pada Tabel 2.

Pengukuran laju korosi dilakukan melalui pengujian korosi potensiodinamik dengan menggunakan alat *corrosion measurement system* (CMS) dengan tiga elektroda yang terdiri atas elektroda uji (sampel

paduan), elektroda bantu berupa grafit dan elektroda pembanding menggunakan *saturated calomel electrode* (SCE). Metode yang digunakan adalah metode Tafel dengan rentang potensial -200 mV sampai 200 mV dari *open circuit potential* (OCP), *scan rate* 1 mV/s, berat ekuivalen paduan 29,13; densitas 8,86 g/cm<sup>3</sup> dalam larutan Hank's pada temperatur ±37° C.

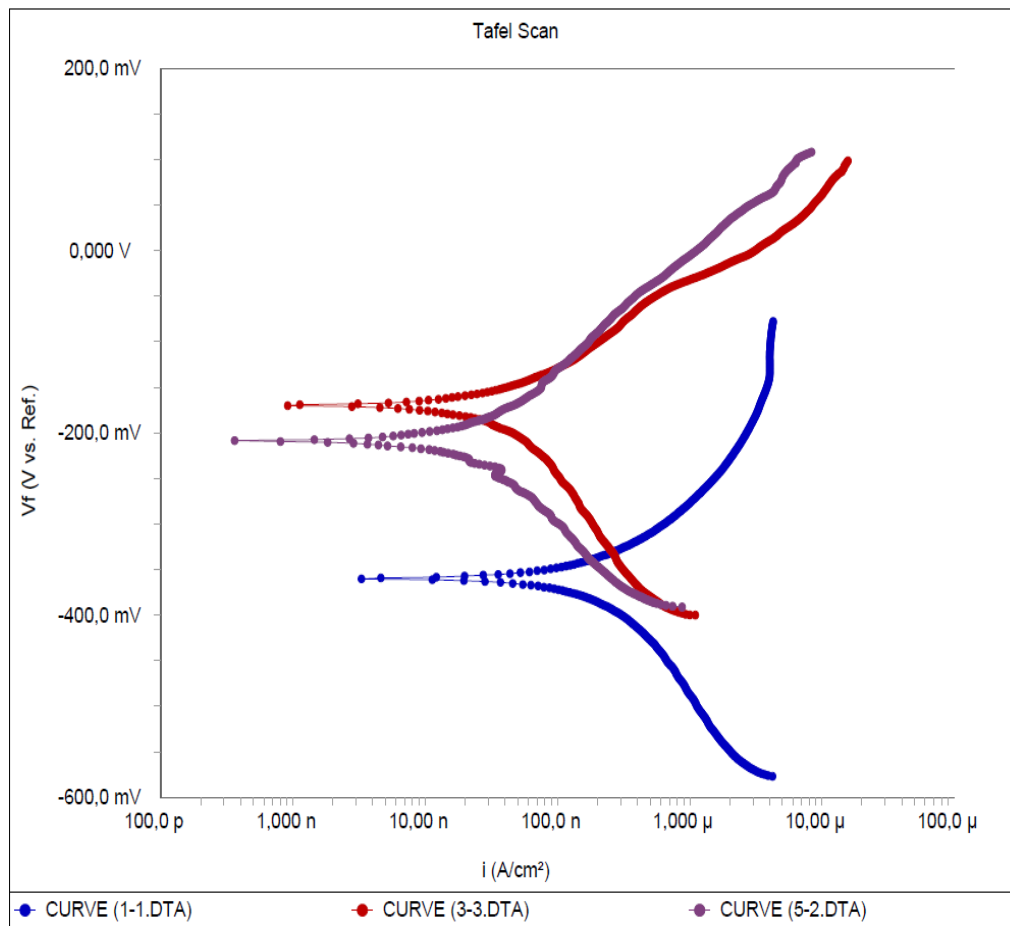
## HASIL DAN PEMBAHASAN

Gambar 1 merupakan tafel plot hasil pengukuran uji korosi paduan CCM dengan variasi penambahan karbon. *Curve 1-1*. DTA merupakan grafik tafel plot paduan 0,08C; *curve 3-3*. DTA paduan 0,15C; *curve 5-2*. DTA paduan 0,25C. Gambar 2 merupakan tafel plot hasil pengukuran uji korosi paduan CCM dengan variasi penambahan karbon dan 0,2% nitrogen. *Curve 2-1*. DTA merupakan grafik tafel plot paduan 0,08CN; *curve 4-3*. DTA paduan 0,15CN; *curve 6-1*. DTA paduan 0,25CN.

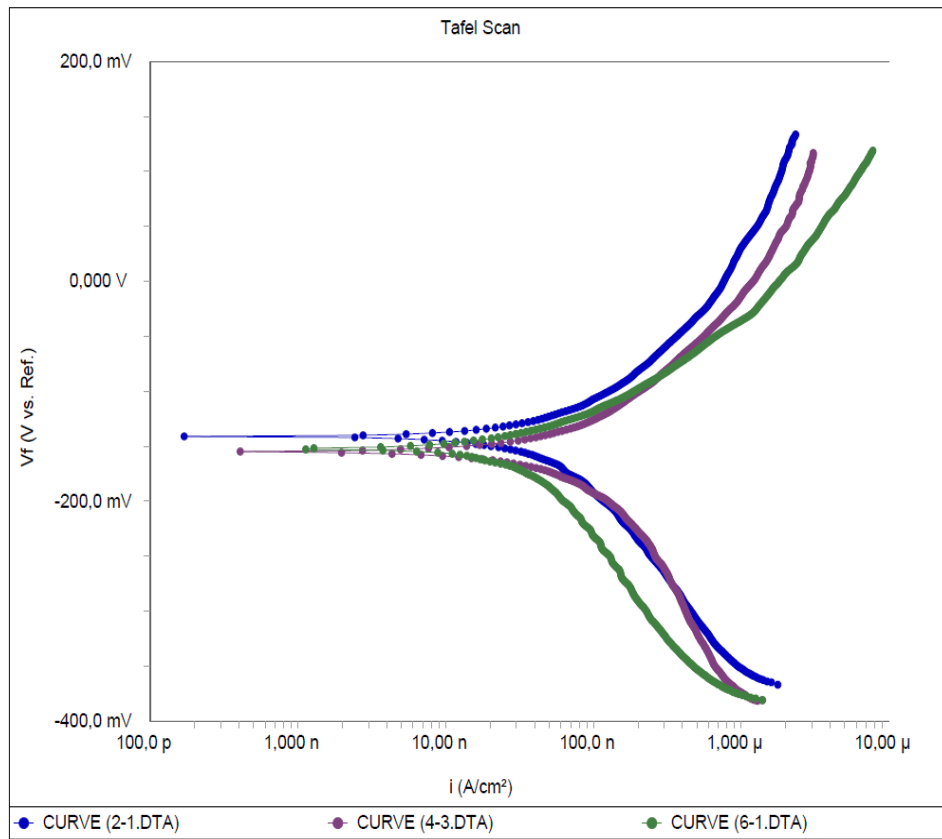
Pada Gambar 1 tampak bahwa penambahan karbon menggeser kurva ke atas, nilai potensial korosi ( $E_{corr}$ ) bergerak menuju positif atau semakin besar. Hal ini menunjukkan adanya peningkatan nilai potensial korosi. Peningkatan potensial korosi diikuti dengan penurunan nilai arus korosi ( $I_{corr}$ ) yang ditandai dengan bergesernya kurva ke arah kiri. Pada

Tabel 3 tampak bahwa pada penambahan karbon nilai  $E_{corr}$  meningkat dari -0,36 V pada 0,08C menjadi -0,26 V pada 0,25C dan  $I_{corr}$  menurun dari  $3,5 \times 10^{-7}$  A pada 0,08C menjadi  $4,9 \times 10^{-8}$  A pada 0,25C. Penambahan 0,2% nitrogen pada paduan CCM dapat menstabilkan nilai  $E_{corr}$  pada kisaran -0,14 V pada paduan 0,08CN hingga -0,15 V pada paduan 0,25CN, namun nilai  $I_{corr}$  tetap mengalami penurunan sama halnya dengan paduan CCM tanpa penambahan 0,2% nitrogen yaitu menurun dari  $8,2 \times 10^{-8}$  A pada 0,08CN menjadi  $4,9 \times 10^{-8}$  A pada 0,25CN, seperti yang tampak pada Tabel 3 dan Gambar 2.

Peningkatan potensial korosi atau penurunan arus korosi mengindikasikan bahwa laju korosi menurun, hal ini dapat dilihat dari hasil pengukuran yang diperoleh pada Tabel 3 dan Gambar 3. Paduan CCM dengan variasi penambahan karbon mengalami penurunan laju korosi dari  $3,7 \times 10^{-3}$  mmpy hingga  $5,8 \times 10^{-4}$  mmpy. Paduan CCM dengan variasi penambahan karbon dan 0,2% nitrogen mengalami penurunan laju korosi dari  $8,9 \times 10^{-4}$  mmpy hingga  $5,2 \times 10^{-4}$  mmpy. Penurunan nilai laju korosi, mengindikasikan bahwa ketahanan korosi material meningkat atau menjadi lebih baik.



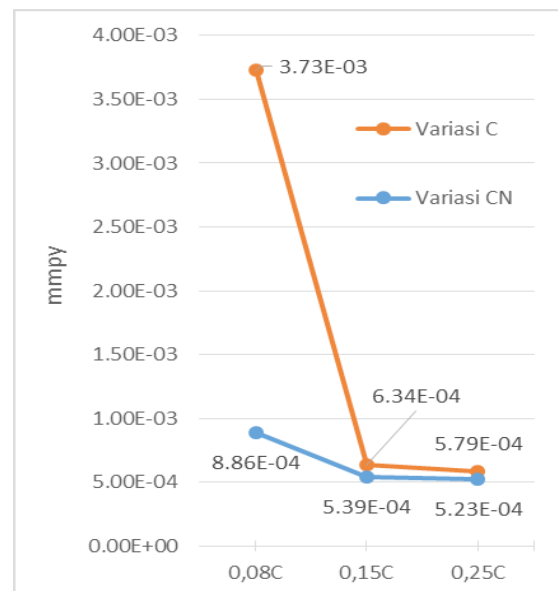
**Gambar 1.** Grafik tafel plot paduan CCM dengan variasi penambahan karbon



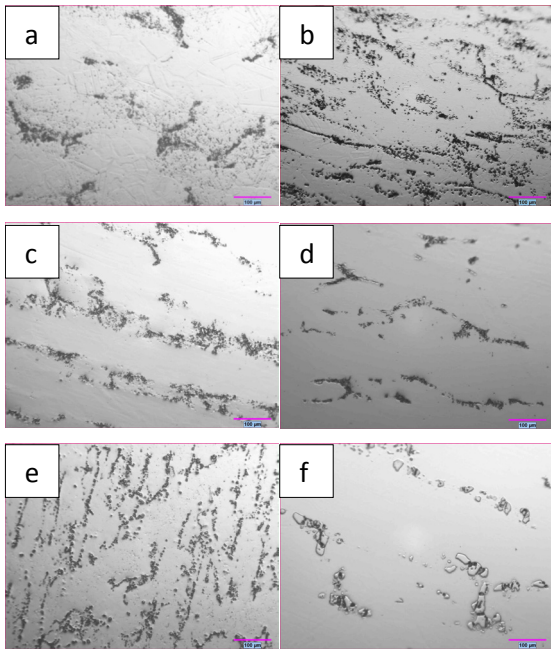
**Gambar 2.** Grafik tafel plot paduan CCM dengan variasi penmbahan karbon dan 0,2% nitrogen

**Tabel 3.** Nilai  $I_{corr}$ ,  $E_{corr}$  dan laju korosi paduan CCM

	$I_{corr}$ (A)	$E_{corr}$ (V)	CR (mmpy)
0,08C	3.46E-07	-0.360	3.73E-03
0,08CN	8.23E-08	-0.141	8.86E-04
0,15C	5.26E-08	-0.170	5.66E-04
0,15CN	4.45E-08	-0.155	4.78E-04
0,25C	4.86E-08	-0.260	5.23E-04
0,25CN	4.86E-08	-0.152	5.23E-04



**Gambar 3.** Grafik nilai laju korosi paduan CCM



**Gambar 4.** Mikrostruktur paduan CCM, perbesaran 200x, elektro etsa metanol 10%  $H_2SO_4$

Penurunan laju korosi paduan CCM diakibatkan adanya efek penghalusan butir dan penambahan karbon, hal ini terjadi karena semakin banyak jumlah karbon akan meningkatkan pembentukan presipitat  $M_{23}C_6$  pada batas butir (Mineta et al. 2012; Takayuki Narushima et al. 2013), seperti yang tampak pada Gambar 4. Gambar 4. adalah foto mikrostruktur paduan CCM dengan variasi penambahan karbon (Gambar 4.a, 4.c, dan 4.e), dan paduan CCM dengan variasi penambahan karbon dan penambahan 0,2% nitrogen (Gambar 4.b, 4.d, dan 4.f).

Semakin besar kandungan karbon dalam paduan, maka presipitat yang terbentuk semakin banyak. Presipitat pada paduan CCM terbentuk dari adanya kromium karbida ( $Cr_{23}C_6$ ) yang mengendap pada batas butir (J. Davis 2003). Kromium juga membentuk lapisan pasif oksida kromium ( $Cr_2O_3$ ) pada permukaan material sehingga paduan terlindungi dari serangan

korosi (Codaro et al. 2000; Hiromoto et al. 2005; Society 2008; Zhang et al. 2014). Penghalusan butir ikut berperan dalam menurunkan laju korosi karena butir yang semakin halus akan menyebabkan semakin panjangnya batas butir yang terbentuk dan mengakibatkan presipitat yang terbentuk pada batas butir juga semakin banyak, sehingga paduan semakin terlindungi dari serangan korosi pada batas butir.

Laju korosi paduan CCM dengan variasi penambahan karbon 0,08% mempunyai perbedaan yang signifikan dengan paduan dengan penambahan karbon 0,15% dan 0,25%, hal ini disebabkan karena jumlah presipitat yang terbentuk lebih sedikit dan karena adanya *annealed twin* (tanda panah) akibat proses *hot roll* seperti yang tampak pada Gambar 4.a. *Annealed twin* dapat mempercepat terjadinya korosi akibat energi tegangan pada batas butir yang tinggi (Company 2002; Aung and Zhou 2010; Kannan et al. 2013).

Penambahan 0,2% nitrogen tidak memberikan efek signifikan terhadap laju korosi seperti yang terlihat pada Gambar 3, kecuali pada paduan CCM dengan variasi karbon 0,08% laju korosi turun dari  $3,7 \times 10^{-3}$  mmpy pada paduan CCM 0,08C menjadi  $5,8 \times 10^{-4}$  mmpy pada paduan 0,08C – 0,2N. Penurunan laju korosi secara signifikan pada paduan CCM 0,08C setelah ditambahkan 0,2% nitrogen disebabkan karena nitrogen dalam paduan berperan sebagai pembentuk presipitat  $Cr_2N$  yang dapat memperbaiki sifat mampu bentuk paduan (Narushima et.al 2013). Sifat mampu bentuk dalam hal ini dapat terlihat dengan adanya penurunan fenomena *annealed twin* (tanda panah) pada paduan CCM 0,08C – 0,2 N (Gambar 4.b) tidak sebanyak pada paduan CCM 0,08C (Gambar 4.a.) sehingga laju korosi turun.



## KESIMPULAN

Dari hasil analisis dapat diambil kesimpulan bahwa penurunan laju korosi mengindikasikan peningkatan ketahanan korosi paduan. Laju korosi turun hingga  $5,8 \times 10^{-4}$  mmpy akibat penambahan karbon dan turun hingga  $5,2 \times 10^{-4}$  mmpy akibat penambahan karbon dan 0,2% nitrogen. Penambahan nitrogen tidak memberi efek signifikan pada laju korosi karena nitrogen lebih berperan untuk memperbaiki mampu bentuk paduan. Penurunan nilai laju korosi disebabkan karena pembentukan presipitat pada batas butir.

## UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terima kasih kepada P2MM-LIPI atas pendanaan yang telah diberikan, serta untuk semua tim yang telah membantu dalam pelaksanaan pengujian penelitian ini.

## DAFTAR PUSTAKA

- Aung, Naing Naing, and Wei Zhou. 2010. "Effect of Grain Size and Twins on Corrosion Behaviour of AZ31B Magnesium Alloy." *Corrosion Science* 52 (2). Elsevier Ltd: 589–94. doi:10.1016/j.corsci.2009.10.018.
- Codaro, E N, P Melnikov, I Ramires, and A C Guastaldi. 2000. "Corrosion Behavior of a Cobalt-Chromium-Molybdenum Alloy \* L." *Russian Journal of Electrochemistry* 36 (10): 1263–67.
- Company, Mobil Technology. 2002. "Corrosion Forms and Twinning in Zeolite ZSM -5 Crystals" 5 (7).
- Davis, Joseph R. 2000. *ASM Specialty Handbook: Nickel, Cobalt, and Their Alloys. Uses of Nickel*. doi:10.1361/ncta2000p013.
- Davis, JR. 2003. "Handbook of Materials for Medical Devices." *ASM International*, 205–16. doi:10.1361/hmmd2003p001.
- Escobedo, José, Juan Méndez, Dora Cortés, Juan Gómez, Manuel Méndez, and Héctor Mancha. 1996. "Effect of Nitrogen on the Microstructure and Mechanical Properties of a Co-Cr-Mo Alloy." *Materials & Design* 17 (2): 79–83. doi:10.1016/S0261-3069(96)00036-2.
- Gurappa, I. 2002. "Characterization of Different Materials for Corrosion Resistance under Simulated Body Fluid Conditions." *Materials Characterization* 49 (1): 73 –79. doi:10.1016/S1044-5803(02)00320-0.
- Hermawan, Hendra, Dadan Ramdan, and Joy R P Djuansjah. 2011. "Metals for Biomedical Applications." *Biomedical Engineering - From Theory to Applications*.
- Hiromoto, Sachiko, Emi Onodera, Akihiko Chiba, Katsuhiko Asami, and Takao Hanawa. 2005. "Microstructure and Corrosion Behaviour in Biological Environments of the New Forged Low-Ni Co-Cr-Mo Alloys." *Biomaterials* 26 (24): 4912–23. doi:10.1016/j.biomaterials.2005.01.028.
- Kannan, M. Bobby, R. K Singh Raman, S. Khoddam, and S. Liyanaarachchi. 2013. "Corrosion Behavior of Twinning-Induced Plasticity (TWIP) Steel." *Materials and Corrosion* 64 (3): 231–35. doi:10.1002/maco.201106356.
- Kurosu, Shingo, Naoyuki Nomura, and Akihiko Chiba. 2007. "Effect of Sigma Phase in Co-29Cr-6Mo Alloy on Corrosion and Mechanical Properties." *Advanced Materials Research* 26–28 (8): 777–80. doi:10.4028/www.scientific.net/AMR.26-28.777.
- Mineta, Shingo, Alfrano, Shigenobu Namba, Takashi Yoneda, Kyosuke Ueda, and Takayuki Narushima. 2012. "Precipitates in Biomedical Co-28Cr-6Mo-(0-0.41)C Alloys Heat-Treated at 1473 K to 1623 K (1200 C to 1350 C)." *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical and Materials*.

- sical Metallurgy and Materials Science* 43 (9): 3351–58. doi:10.1007/s11661-012-1142-4.
- . 2013. “Phase and Formation/dissolution of Precipitates in Biomedical Co-Cr-Mo Alloys with Nitrogen Addition.” *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science* 44(1): 494–503. doi:10.1007/s11661-012-1399-7.
- Narushima, T., S. Mineta, Shigenobu Namba, Takashi Yoneda, and Kyosuke Ueda. 2011. “Precipitates in Biomedical Co–Cr–Mo–C–Si–Mn Alloys.” *Advanced Materials Research* 277: 51–58. doi:10.4028/www.scientific.net/AMR.277.51.
- Narushima, Takayuki, Shingo Mineta, Yuto Kurihara, and Kyosuke Ueda. 2013. “Precipitates in Biomedical Co-Cr Alloys.” *Jom* 65 (4): 489–504. doi:10.1007/s11837-013-0567-6.
- Niinomi, Mitsuo, Masaaki Nakai, and Junko Hieda. 2012. “Development of New Metallic Alloys for Biomedical Applications.” *Acta Biomaterialia* 8 (11). Acta Materialia Inc.: 3888–3903. doi:10.1016/j.actbio.2012.06.037.
- Peppas, Nicholas A. 2000. *Handbook of Biomaterial Properties. Journal of Controlled Release*. Vol. 65. doi:10.1016/S0168-3659(99)00208-4.
- Society, The Electrochemical. 2008. “Corrosion of Metallic Biomaterials in Cell Culture Environments.” *Electrochemical Society Interface*, 41–44.
- Yamanaka, Kenta, Manami Mori, and Akihiko Chiba. 2014. “Effects of Nitrogen Addition on Microstructure and Mechanical Behavior of Biomedical Co-Cr-Mo Alloys.” *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials* 29. Elsevier: 417–26. doi:10.1016/j.jmbbm.2013.10.006.
- Zhang, Xiaoqing, Yunping Li, Ning Tang, Emi Onodera, and Akihiko Chiba. 2014. “Corrosion Behaviour of CoCrMo Alloys in 2 Wt% Sulphuric Acid Solution.” *Electrochimica Acta* 125. Elsevier Ltd: 543–55. doi:10.1016/j.electacta.2014.01.143.